

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-193733

(43)Date of publication of application : 11.11.1983

(51)Int.Cl.

B01J 23/30

B01D 53/36

(21)Application number : 57-076956

(71)Applicant : HITACHI ZOSEN CORP

(22)Date of filing : 07.05.1982

(72)Inventor : NAGAI KENICHI

HAMA TOSHIO

TAKAI JUNICHI

(54) CATALYST FOR HIGH TEMPERATURE DENITRATION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a catalyst for high temp. denitration of NO_x by NH₃ which exhibits high activity particularly at elevated temp. by consisting the same of a specific weight ratio of WO₃ and TiO₂ and calcining the same at a specific temp. or above.

CONSTITUTION: A compsn. consisting of W oxide and Ti oxide in a 0.1W0.2 range in WO₃/TiO₂ based on weight is calcined at $\geq 600^{\circ}$ C, whereby a catalyst for catalytic reduction of NO_x by NH₃ is obtained. Such catalyst is produced in the following way: A monomethyl amine soln. of tungsten oxide is added to the slurry of β -titanic acid obtd. by hydrolysis of, for example, titanyl sulfate. The mixture is evaporated to dryness, then the dried mixture is calcined for ≥ 3 hr at $\geq 600^{\circ}$ C, whereby the intended catalyst for high temp. denitration for catalytic reduction is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—193733

⑤ Int. Cl.³

B 01 J 23/30

B 01 D 53/36

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7624—4G

7404—4D

④ 公開 昭和58年(1983)11月11日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ 高温用脱硝触媒

② 特 願 昭57—76956

② 出 願 昭57(1982)5月7日

⑦ 発 明 者 長井健一

大阪市西区江戸堀1丁目6番14

号日立造船株式会社内

⑦ 発 明 者 浜利雄

大阪市西区江戸堀1丁目6番14

号日立造船株式会社内

⑦ 発 明 者 高井順一

大阪市西区江戸堀1丁目6番14

号日立造船株式会社内

⑦ 出 願 人 日立造船株式会社

大阪市西区江戸堀1丁目6番14

号

⑦ 代 理 人 弁理士 岸本瑛之助 外4名

明 細 書 (4)

1. 発明の名称

高温用脱硝触媒

2. 特許請求の範囲

アンモニアによる窒素酸化物の接触還元用触媒であつて、タングステン酸化物とチタン酸化物よりなり、重量比 $W O_3 / T i O_2$ が 0.1 ~ 0.2 の範囲にあり、600℃以上の温度で焼成されている高温用脱硝触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高温用脱硝触媒に関する。

火力発電所、製鉄所、化学工場、自動車などから大気に排出される窒素酸化物(以下 $N O_x$ と記す)は光化学スモッグの起因物質であるために、近年その処理対策が大きな関心を呼んでいる。

従来からいくつかの $N O_x$ 除去方法が提案されている。そのうち $N H_3$ を還元剤として用いて $N O_x$ を接触還元する方法は、排出ガス中に酸素が1容量以上共存していても $N H_3$ が選択的に $N O_x$ と反応するので、還元剤に関する適用面で有利な方法である。

$N H_3$ による接触還元法に用いられる触媒としては活性アルミナ、シリカ、アルミナ、チタニヤ、ゼオライトなどの担体に重金属化合物を担持したものが知られている。

熱機関の設置場所や排熱利用の都合から、場合によつては500℃~700℃で $N O_x$ を除去する必要があることがある。上記の触媒のうちでチタニヤ自身が比較的高温度で $N O_x$ 除去性能を示すが、これは後述する参考例および図面を示すように、800℃以上のガスに数時間

さらされると、性能が激しく低下する。内燃機関では、運転モードがしばしば変動するので、排ガスの定常温度が700℃でも時には800℃以上になる場合がある。このような排ガスのNO_x除去を接触還元法で実施するためには、800℃以上の排ガスにさらされた後でも500℃～700℃での性能が失われないような耐熱性の高い触媒が要望せられる。

本発明は、上記要望にこたえるべくなされたものであり、チタニヤにタングステンを複合した耐熱性タングステン-チタニヤ触媒を提供することを目的とする。

本発明による^{触媒は、}アンモニアによる窒素酸化物の接触還元用触媒であつて、タングステン酸化物とチタン酸化物よりなり、重量比W O₃ / Ti O₂ が0.1～0.2の範囲にあり、600℃以上の温

タン酸スラリー（β-チタン酸含有率4.2重量%）100重量部に、これに対し4.2重量部のW O₃を溶したモノメチルアミン溶液を加え、混合物を蒸発乾固した後、乾固物を温度700℃で3時間焼成して、重量比W O₃ / Ti O₂ が10 / 100の触媒Iを作つた。

実施例2、3

実施例1と同様な手法であるが、W O₃をβ-チタン酸スラリー100重量部に対しそれぞれ5.7重量部と7.6重量部含むモノメチルアミン溶液を使用し、重量比W O₃ / Ti O₂ が14 / 100と18 / 100の触媒IIと触媒IIIを作つた。

実施例4

実施例1と同様な手法であるが、焼成を温度600℃で3時間行なつて、触媒IVを作つた。

特開昭58-193733(2)
度で焼成されている高温用脱硝触媒である。

本発明による触媒は、たとえば、硫酸チタニルの加水分解によつて得られるβ-チタン酸スラリーに、酸化タングステンのモノメチルアミン溶液を加え、混合物を蒸発乾固し、ついで600℃以上で3時間以上焼成することにより、製造せられる。

重量比W O₃ / Ti O₂は、触媒が耐熱性を保持するための重要な因子である。この比が0.1未満では、所期の耐熱性が発揮されず、またこの比が0.2を超えると、脱硝活性が低下する。焼成温度は600℃以上の温度でなければ、所期の耐熱性が得られない。また焼成時間は通常3時間以上である。

実施例1

硫酸チタニルの加水分解によつて得たβ-チ

参考例1

実施例1と同様な手法であるが、焼成を温度500℃で3時間行なつて、触媒Vを作つた。

参考例2

実施例1と同様な手法であるが、W O₃をβ-チタン酸スラリー100重量部に対し³重量部含むモノメチルアミン溶液を使用し、重量比W O₃ / Ti O₂ が6.4 / 100の触媒VIを作つた。

参考例3

β-チタン酸水溶液のみを蒸発乾固し、ついで乾固物を温度700℃で3時間焼成し、重量比W O₃ / Ti O₂ が0 / 100の触媒VIIを作つた。

つぎに、上記実施例および参考例で得られた各触媒について、それぞれ脱硝性能試験を行な

った。

まず、触媒を加圧成型機で粒状に成型し、ついで、8～14メッシュに分級し、800℃で3時間焼成した。得られた焼成触媒を固定床流通型反応装置の石英製反応管（内径30mm）に6.6ml充填し、同反応管に試験用調製ガス（ガス容量組成、NO：500ppm、NH₃：500ppm、O₂：6.7%、H₂O：10.2%）を流量1.1ℓ/分で流した。

上記操作により、各触媒について異なる反応温度における脱硝率を求めた。結果を第1図に示す。同図から明らかなように、実施例で得られた各触媒は、参考例で得られた各触媒に比べて、特に高温において高い活性を示す。

また、上記の試験操作において、800℃で3時間の焼成を省くことを除いて、上記と同じ

操作でやはり脱硝性能試験を行なった。結果を

第2図に示す。第1図と第2図の比較から明らかなように、実施例で得られた触媒は800℃3時間の焼成によつても全く活性低下をきたさないが、比較例で得られた触媒は焼成により活性低下をきたした。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はいずれも反応温度と脱硝率の関係を示すグラフである。

以上

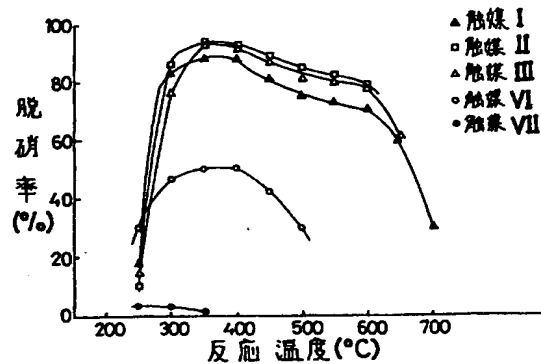
特許出願人 日立造船株式会社

代理人 岸本 瑛之助

外4名



第1図



第2図

